

БУБНОВА Мария Львовна

**КОНСТРУИРОВАНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР
С ХИМИЧЕСКОЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ СЕТКОЙ
НА ОСНОВЕ (МЕТ)АКРИЛАТОВ
МЕТОДОМ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Черноголовка – 2008

Работа выполнена в Институте проблем химической физики РАН.

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор
Королев Геннадий Владимирович

кандидат химических наук
Грачев Вячеслав Петрович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук
Аржаков Максим Сергеевич
Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет, г. Москва

доктор химических наук, профессор
Дуфлот Владимир Робертович
Филиал научно-исследовательского
физико-химического института
им. Л.Я. Карпова, г. Обнинск

Ведущая организация:

Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова, г. Москва

Защита состоится «17» декабря 2008 года в 10 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 002.082.02 при Институте проблем химической физики РАН по адресу: 142432, г. Черноголовка Московской обл., проспект академика Семенова, д. 1, корпус общего назначения Института проблем химической физики РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института проблем химической физики РАН.

Автореферат разослан «7» ноября 2008 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук



НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000439042

Джабиев Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Конечной целью химического конструирования полимеров является формулирование условий для получения материалов с заранее заданными свойствами. Решение этой задачи связано с проблемой установления взаимосвязи между строением мономеров, условиями синтеза, структурой полимера и его свойствами. В случае сетчатых полимеров параметры полимеризационного процесса влияют на формирование полимерных тел и на конечные свойства полимеров решающим образом. Центральной проблемой химического конструирования густосетчатых макромолекулярных структур методом трехмерной радикальной полимеризации является идентификация механизма формирования полимерного тела как совокупности процессов, протекающих на двух уровнях – топологическом (химические реакции сеткообразования, циклизации и т.д.) и морфологическом (физические процессы типа агрегации, микрообъемного перераспределения компонентов и др.).

В настоящий момент проблема химического конструирования густосетчатых полимеров на основе олигоэфиракрилатов методом обычной трехмерной радикальной гомополимеризации достаточно успешно решена. Установлены основополагающие закономерности процесса, главной из которых является микрогетерогенный механизм полимеризации, оказывающий решающее влияние на свойства полимеров. Трехмерная радикальная сополимеризация (ТРсП) как метод получения сетчатых полимеров используется давно и продуктивно. Однако до сих пор не установлены основополагающие закономерности процессов формирования макромолекулярных сеток в сополимерных системах и механизмы, порождающие эти закономерности. При исследовании процессов ТРсП дивиниловые олигомеры используют в основном в качестве малых добавок к моновиниловым мономерам, когда происходит достаточно хорошо предсказуемое изменение свойств в сторону увеличения теплостойкости и уменьшения растворимости. С увеличением содержания звеньев полинепредельных олигомеров в сополимерах и переходе их в категорию густосетчатых (при концентрации узлов сетки ≥ 0.1 моль/л) свойства сополимеров становятся трудно прогнозируемыми. Поэтому систематическое исследование процессов ТРсП дивиниловых мономеров с представительным набором моновиниловых мономеров в широком интервале концентраций и изучение комплекса свойств образующихся полимеров представляется крайне актуальным.

По некоторым оценкам прочность реально получаемых густосетчатых полимеров в 100–1000 раз ниже теоретически возможной, что связывают с существенной неидеальностью химической сетки. В этой ситуации чрезвычайно велика роль физической сетки как свойствообразующего фактора. Проблема корреляции параметров системы межмолекулярных взаимодействий (ММВ) и макроскопических свойств полимерных материалов по-прежнему актуальна, особенно в связи с развитием области супрамолекулярных сетчатых полимеров.

Однако, систематических исследований, выполненных на представительных модельных системах с высокоэнергетическим локализованным ММВ мало.

Отдельные части работы являлись составной частью исследований, выполненных при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 95-03-09137_а и 01-03-33227_а).

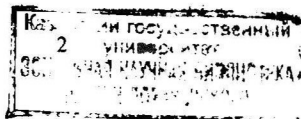
Целью работы являлось исследование кинетики ТРСП и свойств образующихся густосетчатых сополимеров на представительном наборе объектов с возможной оценкой влияния различных моновиниловых мономеров на микрогетерогенность сополимеров, а также исследование поведения сильной физической сетки при механическом и термическом воздействии на специально синтезированных модельных объектах с встроенными центрами сильных ММВ.

Объекты и методы исследования. Для исследования процессов ТРСП были выбраны типичный сеткообразующий олигомер – диметакрилат триэтиленгликоля (ТГМ-3) и практически значимые моновиниловые мономеры – стирол (СТ), метилметакрилат (ММА), бутилметакрилат (БМА), лаурилметакрилат (ЛМА), бутилакрилат (БА) и винилацетат (ВА). Моновиниловые сомомеры выбраны таким образом, чтобы обеспечить все возможные типы распределения звеньев в сополимерных цепях и выявить экранирующий эффект бокового заместителя. В качестве модельных физических сеток использованы сополимеры нонилакрилата (НА), БА и 2-этилгексакрилата (ЭГА) с акриламидом (ААм). Кинетику сополимеризации изучали методом прецизионной изотермической калориметрии на микрокалориметре ДАК-1-1. Исследованы термомеханические, физико-механические, диффузионно-сорбционные и релаксационные свойства сополимеров. Особенности высокоэластического состояния сополимеров НА–ААм исследованы методом парамагнитного зондирования.

Научная новизна.

Впервые проведено комплексное систематическое исследование процесса трехмерной радикальной сополимеризации дивинилового олигомера с монофункциональными мономерами на примере представительного набора объектов при концентрациях дивинилового олигомера, обеспечивающих образование густосетчатых полимеров. Обнаружены новые особенности как в кинетике трехмерной радикальной сополимеризации ТГМ-3 с моновиниловыми мономерами, так и в свойствах образующихся сополимеров. Интерпретация полученных результатов проведена с позиций двухсеточной модели в рамках представлений о снижении вероятности циклизации и уменьшения микрогетерогенности реакционной системы.

Впервые проведены комплексные систематические исследования механических свойств сополимеров алкилакрилатов с акриламидом, которые можно рассматривать как модельные физические сетки с локализованными высокоэнергетическими узлами. Выявлены новые особенности поведения сополимеров с сильной физической сеткой ($\Delta H \geq 30$ кДж/моль) при внешнем воздействии. Для сополимеров высших алкилакрилатов, имеющих сильную физическую сетку,



предложен альтернативный механизм перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние, включающий в качестве главного процесса размораживание не сегментальной подвижности главных полимерных цепей, а обрамляющих их длинных боковых заместителей, величина и форма которых имеет существенное значение. Предложена модель физической сетки как совокупности двух реальных компонентов – физического геля и золя, реагирующей на механическое воздействие последовательным размораживанием трансляционной подвижности целых цепей. В сополимерах нонилакрилата с акриламидом впервые обнаружены устойчивые метастабильные состояния при температурах существенно выше температуры стеклования.

Автор выносит на защиту:

- совокупность полученных результатов по исследованию в кинетическом и структурно-физическом аспектах процессов трехмерной радикальной сополимеризации типичного сеткообразующего олигомера – диметакрилата триэтиленгликоля с представительным набором моновиниловых мономеров;
- совокупность полученных результатов по исследованию свойств сополимеров нонил-, бутил и 2-этилгексилакрилатов с сомономером-носителем центров сильных ММВ (акриламидом) при варьировании содержания акриламида в сополимерах и молекулярной массы сополимеров.

Практическая значимость работы. Полученные результаты дополняют и развивают представления о ТРСП, а также о роли сильной физической сетки при формировании механических свойств полимерных материалов и могут быть использованы при химическом конструировании сетчатых структур методом радикальной сополимеризации. Полученные данные о механизме α -перехода в сополимерах алкилакрилатов с акриламидом могут быть полезны при решении проблемы химического конструирования полимерных материалов с высоким уровнем жесткости и хорошей морозостойкостью (низкой температурой стеклования). Возможность реализации в сополимерах нонилакрилата с акриламидом метастабильных состояний, сохраняющихся в определенных температурных пределах в течение очень длительного времени, может быть использована на практике для физической модификации соответствующих эластомеров (а возможно, и им подобных).

Апробация работы. Основные результаты исследований докладывались на X Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик-2003), Третьей Всероссийской Каргинской Конференции «ПОЛИМЕРЫ-2004». (Москва, 2004), III Международной школы по химии и физикохимии олигомеров (Петрозаводск, 2007).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 статей в рецензируемых журналах, 2 статьи в сборнике и 4 тезисов докладов.

Вклад автора в представленную работу. Основу диссертации составляют результаты экспериментальных исследований, большая часть которых выполнена лично автором или при его непосредственном участии. Синтез со-

полимеров алкилакрилатов с ААМ, а также снятие диаграмм растяжения сополимеров НА–ААМ при скоростях растяжения 5, 50 и 500 мм/мин выполнен к.х.н. Л.И. Махониной. Тестирование сополимеров НА–ААМ методом парамагнитного зондирования выполнено к.х.н. М.П. Березиным. Реологические кривые для сополимеров НА–ААМ получены к.х.н. А.И. Ефремовой и к.х.н. Л.И. Ивановой. Интерпретация результатов реологических измерений и анализ временной зависимости релаксационного модуля выполнены д.х.н., проф. В.И. Иржаком. Обсуждение и интерпретация полученных результатов проведены совместно с д.х.н., проф. Г.В. Королевым при активном участии автора.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 197 страницах машинописного текста, включая 36 рисунков и 10 таблиц. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, двух частей, состоящих из шести глав, с изложением результатов, выводов, списка цитируемой литературы, содержащего 278 наименований, списка работ автора по материалам диссертации и одного приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** кратко обоснована актуальность проблемы, обозначены объекты и методы исследований, сформулированы цель, научная новизна и практическая значимость работы, кратко описана структура диссертации.

В **главе 1** – литературном обзоре – рассмотрены особенности формирования сетчатой структуры в ходе ТРсП олигоэфиракрилатов, взаимосвязь различных факторов, структуры и свойств образующихся густосетчатых (со)полимеров, а также роль сильной физической сетки при формировании деформационно-прочностных свойств полимерных материалов.

В **главе 2** – экспериментальной части – описаны объекты исследования, методики их очистки и методы исследования, применяемые в работе.

Изложение результатов работы разделено на две части.

Часть I, состоящая из двух глав, посвящена конструированию макромолекулярных структур с химической сеткой ТРсП диметакрилата триэтиленгликоля с моновиниловыми мономерами. ТРсП проводили в блоке с использованием инициатора – динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) при $T=60^{\circ}\text{C}$.

В **главе 3** описаны кинетические особенности процессов бинарной сополимеризации ТГМ-3 с метилметакрилатом, бутилметакрилатом, лаурилметакрилатом, стиролом, бутилакрилатом и винилацетатом. Обсуждение результатов проведено с точки зрения влияния на микрогетерогенность сополимеризационных систем.

В **главе 4** проанализированы диффузионно-сорбционные, термомеханические и физико-механические свойства сополимеров, определена плотность сополимеров, проведено сопоставление полученных результатов с результатами кинетических исследований, а также выполнено сравнение переходов из стеклообразного в вынужденно-эластическое и в высокоэластическое состоя-

ния. Интерпретация свойств сополимеров проведена в рамках двухсеточной модели, представляющей собой совокупность химической и физической сеток.

Часть II, состоящая из трех глав, посвящена рассмотрению поведения сильной физической сетки при механическом и термическом воздействиях на специально синтезированных модельных объектах с встроенными центрами сильных ММВ – (со)полимерах высших алкилакрилатов с акриламидом (потенциальные центры сильных ММВ). Полимеры получены линейной радикальной (со)полимеризацией, процедура синтеза позволила проварьировать какой-либо один параметр (густоту сетки, M_n) при неизменных других.

В **главе 5** проанализированы особенности перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние в сополимерах алкилакрилатов с акриламидом, полученные экспериментальные данные сопоставлены с результатами расчетов, показано влияние величины и формы алкильного заместителя.

В **главе 6** изучены особенности поведения вышеуказанных сополимеров в поле действия механических сил (режимы одноосного сжатия, одноосного растяжения и релаксации напряжения), а также исследовано реологическое поведение сополимеров нонилакрилата с акриламидом.

В **главе 7** описаны механические свойства эластомеров – сополимеров нонилакрилата с большим содержанием акриламида – в метастабильных состояниях, генерируемых в процессе формирования.

В **приложении А** приведен вывод уравнения для определения коэффициента диффузии из кинетики сорбции с использованием второго закона Фика для бесконечного цилиндра.

I. Макромолекулярные структуры с химической сеткой

Кинетика сополимеризации диметакрилата триэтиленгликоля (ТГМ-3) с моновиниловыми сомономерами

Для исследования кинетики процесса ТРСП в качестве моновиниловых сомономеров (M_2) выбраны мономеры, обеспечивающие различные типы микроструктуры образующихся сополимеров: СТ ($r_1 \cong r_2 \cong 0.5$, чередующуюся), алкилметакрилаты ($r_1 \cong r_2 \cong 1$, статистическую), БА ($r_1 \cong 2$, $r_2 \cong 0.5$, с тенденцией к образованию блоков) и ВА ($r_1 \cong 20$, $r_2 \cong 0.05$, блок-привитую). В алкилметакрилатах проварьирован объем алкильного заместителя ($-\text{CH}_3$, $-\text{C}_4\text{H}_9$ и $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$). Содержание ТГМ-3 в смесях проварьировано от 0 до 100 мол.% с шагом 25 мол.% в расчете на реакционноспособную двойную связь. Кинетические измерения проводили в присутствии сильного ингибитора $[\text{ТЕМПО}] \cong 9 \times 10^{-4}$ моль/л для преодоления периода неопределенности калориметра.

На рис. 1 в качестве примера представлены кинетические кривые сополимеризации ТГМ-3 со СТ и ММА в координатах приведенная скорость полимеризации ($\dot{w}/[M]$) – конверсия. Отчетливо видно, что для случая $M_2 = \text{СТ}$ увеличение содержания ТГМ-3 в системе оказывает очень сильное влияние как на

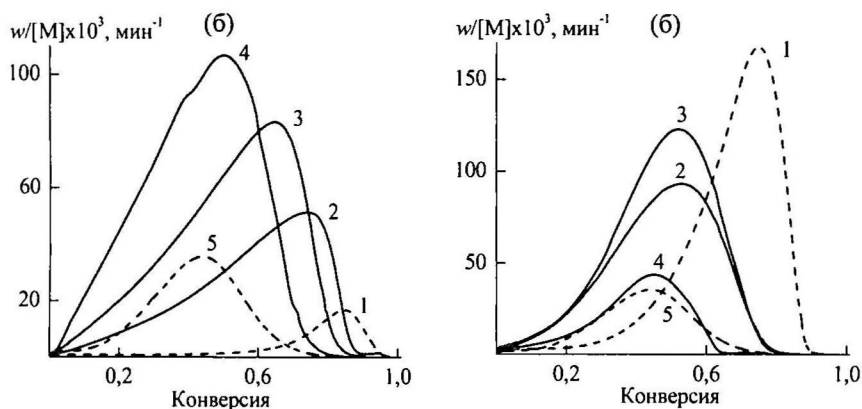


Рис. 1. Кинетика сополимеризации ТГМ-3 со СТ (а) и ММА (б) при содержании ТГМ-3: 0 (1), 25 (2), 50 (3), 75 (4) и 100 мол.% (5). $T = 60^{\circ}\text{C}$, $[\text{ДАК}] = 2 \times 10^{-2}$ моль/л.

стадию автоускорения, так и на стадию автоторможения: начало автоускорения и положение максимума $w/[M]$ систематически смещаются в область меньших конверсий. Следует отметить, что наибольшая скорость полимеризации на стадии автоускорения и наибольшая $(w/[M])_{\text{max}}$ достигается при 25 мол.% СТ в смеси. Причем скорость полимеризации смеси ТГМ-3 с 25 мол.% СТ выше скоростей гомополимеризации обоих гомополимеров. В случае смесей ТГМ-3–ММА наибольшая скорость на стадии автоускорения достигается при $[\text{ММА}] = 50$ мол.%. С точки зрения только химической реакционной способности такое изменение скорости необъяснимо, поскольку добавка СТ к ТГМ-3 уменьшает химическую реакционную способность смеси, а реакционная способность метакрильной группы в ТГМ-3 и ММА почти одинакова.

Полученные кинетические данные удается объяснить в рамках предположения о положительном влиянии моновиниловых мономеров на гомогенность полимеризационных систем из-за уменьшения вклада реакций первичной циклизации, являющихся первопричиной возникновения микрогетерогенности. Известно, что из-за микрогетерогенного характера гомополимеризации ТГМ-3 полимеризационный процесс протекает в периферических слоях образующихся микрогелевых частиц, т.е. лишь в части реакционной системы. Скорость полимеризации на стадии автоускорения пропорциональна суммарному объему периферических слоев микрогелевых частиц. Соответственно, увеличение гомогенности системы приводит к увеличению общего объема зоны реакции и к большей скорости процесса на стадии автоускорения. Поскольку наибольшее увеличение $w/[M]$ на стадии автоускорения наблюдалось при минимальной добавке мононенасыщенного мономера в случае $M_2 = \text{СТ}$ и при более высокой добавке для $M_2 = \text{ММА}$, можно предположить, что звенья СТ оказались более

мощным препятствием для внутрицепной циклизации, чем звенья ММА. По-видимому, это связано и с типом распределения звеньев в цепях, и с экранирующим эффектом фенильного заместителя. Ситуация с БМА аналогична сополимеризации с ММА, но минимальная добавка БМА сильнее увеличивает приведенную скорость сополимеризации по сравнению с добавкой ММА, т.е. звенья БМА более эффективны с точки зрения подавления циклизации чем ММА. Кинетика сополимеризации с ЛМА дает основания считать, что слишком большой объем заместителя в ЛМА провоцирует в системе структурные осложнения типа мицеллообразования. Следует отметить, что с увеличением

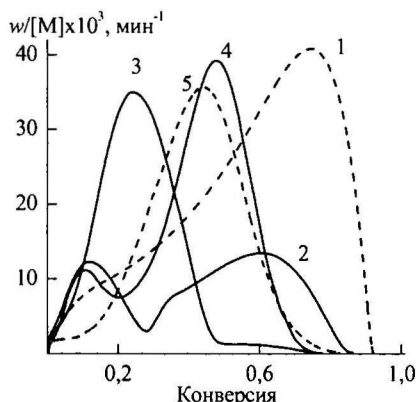


Рис. 2. Кинетика сополимеризации ТГМ-3 с ВА при содержании ТГМ-3: 0 (1), 25 (2), 50 (3), 75 (4) и 100 мол.% (5). $T = 60^{\circ}\text{C}$, $[\text{ДАК}] = 2 \times 10^{-2}$ моль/л.

объема алкильного заместителя в алкилметакрилатах полная остановка процесса сополимеризации происходит при более глубокой конверсии, т.е. алкильные "подвески" в алкилметакрилатах выполняют роль пластификатора.

Отличительной особенностью сополимеризации ТГМ-3 с ВА является наличие выраженной двустадийности процесса (рис. 2). В соответствии с константами сополимеризации можно предположить, что вторая стадия — это процесс близкий к гомополимеризации ВА. В случае сополимеризации с БА двустадийности процесса не наблюдается, что согласуется с константами сополимеризации.

Свойства сетчатых сополимеров на основе ТГМ-3

Для идентификации структурно-физических особенностей сополимеров исследованы их диффузионно-сорбционные, термомеханические и физико-механические свойства.

Диффузионно-сорбционное зондирование проводили в насыщенных при $T = 23^{\circ}\text{C}$ парах воды и ацетона. Применение воды позволяет выявить структурные дефекты и служит тестом на микрогетерогенность, а использование ацетона позволяет судить о густоте суммарной эффективной сетки в сополимерах. Для всех сополимеров ТГМ-3- M_2 , кроме $M_2 = \text{ММА}$ и ВА линии предельной сорбции паров воды в зависимости от состава сополимеров располагаются ниже аддитивных линий, что можно трактовать как признак микроструктурной гомогенизации при переходе от микрогетерогенного гополимера ТГМ-3 к сополимерам, обогащенными звеньями M_2 .

Величина предельной сорбции ацетона (рис. 3) монотонно падает с уве-

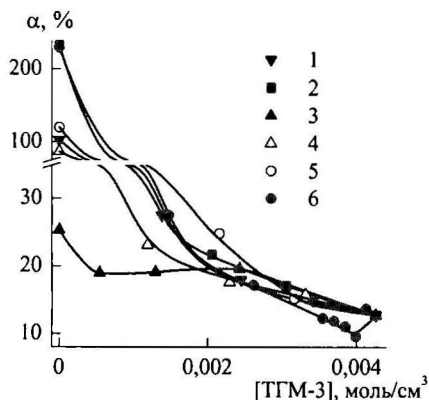


Рис. 3. Зависимость предельной сорбции α паров ацетона при 23°C от состава сополимеров ТГМ-3- M_2 для M_2 = ММА (1), БМА (2), ЛМА (3), стирол (4), БА (5), ВА (6).

интегральных термомеханических кривых. На рис. 4 представлены характеристические параметры перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние в зависимости от состава сополимеров. Видно, что гомополимер ТГМ-3 характеризуется чрезвычайно широкой областью α -перехода, гомополимеры моновиниловых мономеров — узкой. Источником широкого набора α -релаксантов в гомополимере ТГМ-3, по-видимому, служат специфические структурные особенности топологического и морфологического уровней. На морфологическом уровне — это микронеоднородность, а на топологическом — внутрицепные циклы различной конфигурации.

Общей закономерностью просматривающейся на рис. 4, является сужение области α -перехода для сополимеров ТГМ-3 со СТ, ММА, БМА, ЛМА при увеличении содержания M_2 , однако темп этого сужения специфичен для каждого из M_2 . Увеличение температуры нижней границы α -перехода для сополимеров ТГМ-3 со СТ и ММА при 25 мол.% моновиниловых мономеров говорит об исчезновении в системе наименее теплостойких релаксантов, предположительно самых малых циклов. Для сополимеров ТГМ-3 с БА и ВА имеются составы, когда наблюдается расширение области α -перехода при увеличении доли моновинилового мономера в сополимере. В случае сополимеров ТГМ-3-ВА на дифференциальных термомеханических кривых можно выделить отдельную область стеклования, соответствующую гомополимеру ВА. На рис. 4е нижняя граница расстекловывания сетчатого каркаса изображена пунктиром. Видно, что она повышается с увеличением содержания ВА в сополимерах. По-видимому, тенденция к образованию блоков в сополимерных цепях, доходящая

личением содержания ТГМ-3 в сополимерах (кроме сополимеров с ЛМА), что свидетельствует об увеличении эффективной густоты сетки ν_c . Поскольку эффективная сетка представляет собой сумму химической и физической сеток резкий рост ν_c с увеличением [ТГМ-3] говорит либо об очень малом вкладе физической сетки, либо о замораживании физических узлов близко расположенными химическими узлами.

Термомеханические измерения свойств сополимеров проводили в режиме пенетрации при постоянной скорости нагрева 5 град/мин и нескольких постоянных нагрузках. За температуру стеклования T_g принимали точку перегиба на интегральных термомеханических кривых.

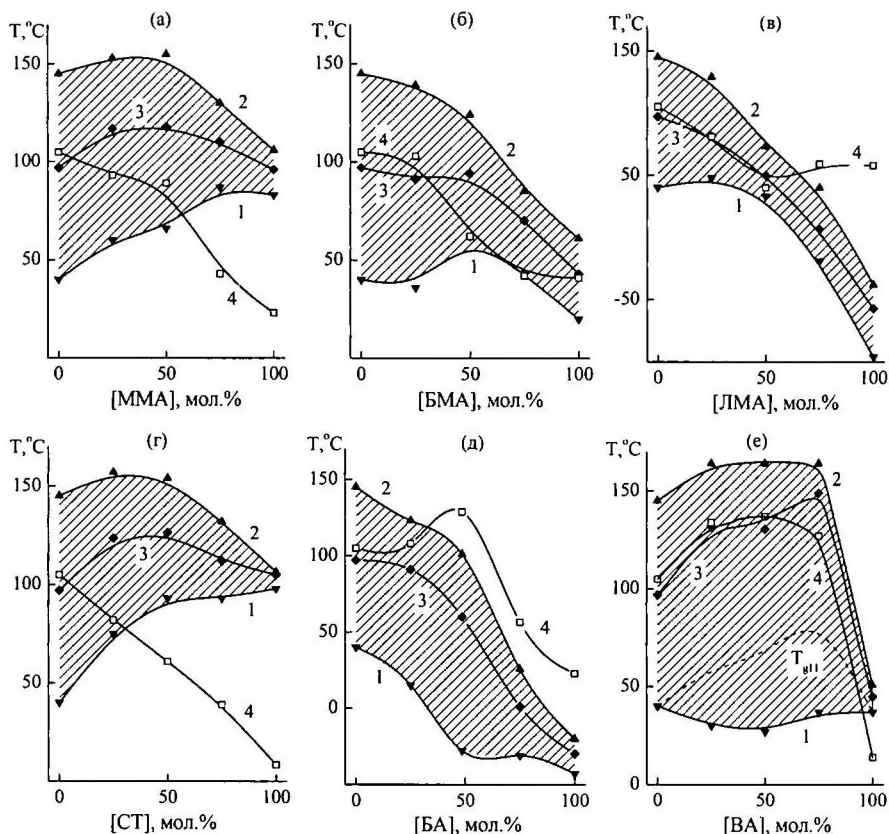


Рис. 4. Зависимость нижней (1) и верхней (2) границ α -перехода, температуры стеклования (3) и ширины переходной области ΔT_g (4) от состава сополимера ТГМ-3- M_2 для различных M_2 : ММА (а), БМА (б), ЛМА (в), стирол (г), БА (д) и ВА (е). T_{g11} – нижняя граница области стеклования сетчатого каркаса.

в случае $M_2=BA$ до образования поливинилацетатных цепей, прививающихся к структуре сетчатого диметакрилата является источником формирования дополнительной микроструктурной неоднородности.

Еще одной общей закономерностью является неаддитивность температур стеклования (T_g), неаддитивность верхней и нижней границ α -перехода в зависимости от состава сополимеров. Для сополимеров ТГМ-3 с БМА при $0 \leq [БМА] \leq 50$ мол. % T_g сополимеров не изменяется, несмотря на то что T_g гомополимера БМА на 54°C ниже T_g гомополимера ТГМ-3. Для сополимеров ТГМ-3

с ММА, СТ и ВА имеется область составов, когда T_g сополимеров превышают температуры стеклования обоих гомополимеров. Для сополимера ТГМ-3 с 25 мол.% ВА $T_g = 140^\circ\text{C}$, что на $\sim 40^\circ\text{C}$ выше T_g гомополимера ТГМ-3 и на ~ 100 выше T_g поливинилацетата. Для сополимеров ТГМ-3 с ММА, СТ и ВА имеется область составов сополимеров, при которых температура верхней границы α -перехода выше температур верхних границ α -перехода в обоих гомополимерах, т.е. в сополимерах появляются релаксанты более теплостойкие, чем в исходных гомополимерах. Судя по росту верхней границы α -перехода в сополимерах ТГМ-3–ВА, ВА является не просто инертным разбавителем на ранних и средних стадиях сополимеризации, а играет роль пластификатора, обеспечивая более совершенную молекулярную упаковку сетчатой структуры.

Физико-механические свойства сополимеров изучены в режиме одноосного сжатия при постоянной скорости нагружения (скорость деформирования $\dot{\epsilon} \leq 10^{-4} \text{ с}^{-1}$) и $T = 23^\circ\text{C}$. В качестве характеристических параметров выбраны модули упругости в стеклообразном (E_1) и вынужденно-эластическом (E_2) состояниях, координаты начала (ϵ_1, σ_1) и конца (ϵ_2, σ_2) области перехода из стеклообразного в вынужденно-эластическое состояние, ширина переходной области ($\Delta\sigma_{a,3}$) и критическое напряжение перехода (σ_k) (табл. 1). Перечисленные параметры чрезвычайно чувствительны не только к составу сополимеров, но и к типу моновиниловых мономеров M_2 .

Анализ физико-механических свойств сополимеров в рамках сеточной модели показал, что аддитивность модулей в зависимости от состава сополимера в некоторых случаях соблюдается достаточно точно (ТГМ-3–ММА (E_1, E_2), ТГМ-3–СТ (E_1), ТГМ-3–БМА (E_2)), для других сополимеров наблюдается как отрицательное (ТГМ-3–ЛМА, ТГМ-3–БА), так и положительное (ТГМ-3–БМА, ТГМ-3–БА) отклонение от аддитивности. Аддитивность модулей означает, что при сополимеризации звенья ТГМ-3 и M_2 остаются носителями тех же самых узлов эффективной сетки, что и в гомополимерах. Следует отметить, что величины E_1 для гомополимеров СТ, ММА и ВА выше, чем для густосетчатого гомополимера ТГМ-3, что говорит об относительно более высоком вкладе физической сетки. Величины E_2 для гомополимера ТГМ-3 во всех случаях гораздо выше, чем для гомополимеров M_2 , что свидетельствует о гораздо большем вкладе химической сетки. Таким образом, в стеклообразном состоянии "работает" в основном физическая сетка, в вынужденно-эластическом – химическая.

Положительное отклонение от аддитивности модуля E_1 для сополимеров ТГМ-3–БМА, по-видимому, связано с тем, что алкильный заместитель ($-\text{C}_4\text{H}_9$) в БМА являясь источником дополнительного свободного объема способствует реализации более совершенной молекулярной упаковки сетчатой структуры. Однако, когда объем алкильного заместителя достигает слишком больших размеров, $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ (ЛМА), он сам, видимо, препятствует плотной молекулярной упаковке (E_1 и E_2 для сополимеров сильно занижены). Влияние звеньев ЛМА на

Таблица 1. Физико-механические свойства сополимеров ТГМ-3- M_2 ($T = 23^\circ\text{C}$)

M_2	$[M_2]$, мол. %	Конвер- сия, %	$E_1 \times 10^{-2}$, МПа	$E_2 \times 10^{-2}$, МПа	E_1/E_2	ϵ_1 , %	σ_1 , МПа	ϵ_2 , %	σ_2 , МПа	σ_K , МПа	$\Delta\sigma_{в.з.}$, МПа
ММА	100	95	15.5	0.91	17.0	3.51	51.8	16.8	101.1	76.4	49.3
	74	92	15.7	1.32	11.9	2.35	37.0	13.3	93.1	65.0	56.1
	50	87	14.0	2.01	6.96	2.36	32.9	11.4	82.6	57.7	49.7
	25	84	14.6	2.64	5.53	1.70	24.7	10.2	78.6	51.6	53.9
	0	82	13.8	2.74	5.05	1.31	16.9	9.62	60.8	38.8	43.9
БМА	100	100	1.53	0.27	5.73	1.45	2.22	24.7	13.8	8.0	11.6
	75	97	9.08	0.54	16.8	2.03	17.3	12.5	37.1	27.2	19.8
	48	87	10.7	1.35	7.93	1.72	18.1	11.1	52.6	35.3	34.5
	25	85	11.5	1.91	6.02	1.91	22.0	9.61	55.0	38.5	33.0
	0	82	13.8	2.74	5.05	1.31	16.9	9.62	60.8	38.8	43.9
ЛМА	75	95	0.061	—	—	1.77	0.27	—	—	—	—
	50	94	1.46	0.43	3.39	1.61	2.22	9.85	8.29	5.25	6.07
	25	92	7.45	1.38	5.40	2.03	14.2	9.63	37.1	25.6	22.9
	0	82	13.8	2.74	5.05	1.31	16.9	9.62	60.8	38.8	43.9
СТ	100	97	20.7	0.002	8821	3.27	68.8	6.3	96.0	82.4	27.2
	75	89	18.4	0.27	68.1	2.72	49.3	11.8	88.8	69.0	39.5
	50	90	17.3	1.17	14.8	2.2	38.0	11.6	90.7	64.3	52.7
	25	84	14.7	1.94	7.58	1.54	22.1	9.90	70.7	46.4	48.6
	0	82	13.8	2.74	5.05	1.31	16.9	9.62	60.8	38.8	43.9
БА	75	89	0.11	—	—	—	—	—	—	—	—
	48.5	93	5.73	1.06	5.41	1.14	6.08	9.08	24.7	15.4	18.6
	25	87	12.3	1.75	7.03	1.69	19.4	10.1	55.7	37.5	36.3
	0	82	13.8	2.74	5.05	1.31	16.9	9.62	60.8	38.8	43.9
ВА	100	95	14.0	0.002	8218	3.12	43.6	9.7	65.8	54.7	22.2
	75	89	3.89	0.72	5.40	1.75	6.8	8.86	16.9	11.8	10.1
	50	88	12.5	1.49	8.37	1.35	16.2	9.63	51.6	33.9	35.4
	25	88	18.8	3.61	5.21	1.22	21.6	10.3	90.3	55.9	68.7
	0	82	13.8	2.74	5.05	1.31	16.9	9.62	60.8	38.8	43.9

Примечание: конверсия определена из плотности сополимеров

E_2 свидетельствует о возможной очень сильной микрогетерогенизации реакционной среды в процессе сополимеризации. Источником повышенной микрогетерогенизации может служить термодинамическая несовместимость молекул ЛМА, содержащих фрагмент $-C_{12}H_{25}$, с реакционной средой на средних и глубоких стадиях превращения.

Наиболее трудно объяснимый характер отклонения от аддитивности наблюдается в случае сополимеров с ВА: зависимости модулей от состава проходят через инверсионную точку. Причем для сополимера с 25 мол. % ВА оба мо-

дуля больше соответствующих модулей обоих гомополимеров. Сильное положительное отклонение E_1 в области густых сеток можно объяснить тем, что ВА ведет себя как временный пластификатор на ранних и средних стадиях сополимеризации, способствуя более совершенной упаковке сетчатой структуры. Сильные отрицательные отклонения от аддитивности E_1 свидетельствуют о том, что при определенных условиях сетчатая структура может препятствовать реализации потенциальных физических узлов. Положительное отклонение от аддитивности E_2 связано, по-видимому, с тем, что сополимеры ТГМ-3–ВА имеют особую морфологическую структуру: обогащенные звеньями ВА привитые к сетчатому каркасу цепи, образующиеся на заключительной стадии сополимеризации, локализуются в области структурных дефектов и "залечивают" их. Измерения плотности сополимеров также указывают на исключительность сополимеров ТГМ-3–ВА.

Анализ полученных результатов приводит к выводу, что влияние звеньев моновиниловых мономеров на процесс ТРсП и свойства образующихся сополимеров обусловлено не только такими топологическими причинами, как изменение свойств отдельных макромолекул и уменьшение густоты сетки за счет разбавления сеткообразующего мономера несеткообразующим, но и их влиянием на морфологическом уровне, в частности на микрогетерогенность образующихся сополимеров.

II. Свойства сильных физических сеток

В I-ой части работы для интерпретации свойств сополимеров на основе ТГМ-3 использовали представления о физических сетках. В данной части работы рассмотрены свойства сильных физических сеток на специально синтезированных¹ модельных объектах – сополимерах нонил-, бутил- и 2-этилгексил-акрилатов с акриламидом (потенциальные узлы сильной физической сетки). Распределение звеньев сомономеров в полимерных цепях можно считать статистическим, а процедура синтеза позволяет варьировать густоту сетки при неизменных молекулярно-массовых характеристиках, и наоборот. Содержание ААм в сополимерах проварьировано от 0 до 48 мол.%, $M_n \times 10^{-4} = 1.3; 8; 12; 16; 80$ при $M_w/M_n = 3 \pm 0.5$. Энергетика физических узлов для сополимеров с $[AAm] \leq 39$ мол.% практически одинакова и равна $\Delta H \approx 31.4$ кДж/моль. Соплимеры исследованы методами термомеханики, физико-механики, релаксометрии и парамагнитного зондирования.

Особенности α -перехода в сополимерах алкилакрилатов с акриламидом

Температуры стеклования сополимеров определяли из температурной зависимости линейного теплового расширения полимеров (дилатометрический

¹ Соплимеры синтезированы и охарактеризованы к.х.н. Л.И. Махониной.

метод) и из термомеханических кривых (деформация не превышала 10%) при постоянной скорости нагрева 2.5 град/мин на установке УИП-70М. Расчетные значения температур стеклования получены с использованием полуэмпирического подхода А.А. Аскадского и Ю.И. Матвеева, основывающегося на представлении повторяющегося звена полимера в виде набора ангармоничных осцилляторов и учитывающего вклады отдельных атомов и полярных групп. Оказалось, что температуры стеклования (со)полимеров, определенные dilatометрическим (T_g) и термомеханическим (T_g') методами сильно различаются, наблюдается различие и с расчетными температурами стеклования (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что разность $T_g' - T_g$ растет как при увеличении содержания ААм звеньев в сополимерах, достигая в случае сополимера НА с 48 мол.% ААм 156°, так и при увеличении длины бокового алкильного заместителя. Качественные тесты на морозостойкость путем резания образцов микротомом показывают, что характерные сколы, свойственные стеклообразному состоянию, появляются лишь в области температур, близкой к T_g . Кроме того, при

Таблица 2. Экспериментально определенные из dilatометрии (T_g) и термомеханики (T_g') и расчетные (T_g^p) температуры стеклования и коэффициенты линейного термического расширения (со)полимеров в области стеклообразного (k_1) и высокоэластического (k_2) состояний.

Состав сополимера	$k_1 \times 10^5$, °C ⁻¹	$k_2 \times 10^5$, °C ⁻¹	k_2/k_1	Эксперимент			Расчет
				T _g , °C	T _g ['] , °C	T _g ['] -T _g , °C	T _g ^p , °C
Сополимеры нонилакрилата с акриламидом							
НА	12.8	25	1.9	-77	-45	32	-55
НА + 13 мол.% ААм	11	25	2.2	-79	-18	61	-52
НА + 29 мол.% ААм	9.0	20	2.2	-77	27	104	-47
НА + 40 мол.% ААм	8.4	18.3	2.2	-77	51	128	-41
НА + 48 мол.% ААм	8.4	16	2.0	-77	81	158	-36
ААм							148
Сополимеры 2-этилгексилакрилата с акриламидом							
ЭГА	10	24.8	2.5	-79	-55	24	-40
ЭГА + 29 мол.% ААм	8.4	19.5	2.3	-64	19	83	-32
ЭГА + 48 мол.% ААм	7.6	17.5	2.3	-57	81	138	-22
ААм							148
Сополимеры бутилакрилата с акриламидом							
БА	10	30	3	-49	-41	8	-32
БА + 30 мол.% ААм	9.7	17.6	1.8	-32	33	65	-20
БА + 48 мол.% ААм	8.1	16.8	2.1	-15	85	100	-6
ААм							148

$T_g < T < T_g'$ для сополимеров НА–ААм наблюдали большие разрывные деформации ($\varepsilon_p \geq 100\%$) при одноосном растяжении со скоростями от 5 до 500 мм/мин. Это позволило считать за истинную температуру стеклования температуру, определенную по коэффициенту линейного термического расширения полимера (T_g), а температуру T_g' – температурой дополнительного структурного перехода в области высокоэластического состояния. Оказалось, что для сополимеров НА–ААм величина T_g не зависит от состава, оставаясь в пределах $-77 \pm 7^\circ\text{C}$, несмотря на ~ 100 -кратное увеличение модуля упругости с ростом содержания ААм звеньев от 0 до 48 мол.%. При уменьшении длины бокового алкильного заместителя (сополимеры БА–ААм) или его разветвлении (сополимеры ЭГА–ААм) наблюдается слабое возрастание T_g с увеличением содержания ААм в сополимерах. Температура T_g' , при которой размораживаются релаксанты, ответственные за сопротивление деформированию, достаточно сильно возрастает с увеличением содержания ААм во всех случаях.

Согласно общепринятым представлениям о механизме α -перехода в полимерах, стеклование на молекулярном уровне – это замораживание сегментальной подвижности в главных полимерных цепях. На величину температуры стеклования существенное влияние должно оказывать введение в полимерные цепи звеньев, способных к сильным ММВ. По-видимому, в сополимерах высших алкилакрилатов с акриламидом при T_g происходит размораживание подвижности не сегментов главных полимерных цепей, а объемных боковых заместителей ($-\text{C}_9\text{H}_{19}$, $-\text{C}_8\text{H}_{17}$, $-\text{C}_4\text{H}_9$) со столь существенным приращением свободного объема, что этого оказывается достаточным для перехода полимеров из стеклообразного в высокоэластическое состояние. При этом физическая сетка амид-амидных взаимодействий не претерпевает существенных изменений до температуры, отстоящей от температуры T_g на несколько десятков градусов (иногда больше 100). Наблюдаемое различие между T_g и T_g' для гомополимеров НА и ЭГА по сравнению с гомополимером БА в отсутствие центров сильных ММВ можно объяснить образованием достаточно сильных узлов кооперативного типа за счет взаимодействия длинных алкильных заместителей НА и ЭГА.

Исследование температурных переходов в сополимерах НА–ААм методом парамагнитного зондирования показало, что в исследуемой области температур в сополимерах наблюдается два температурных перехода T_1 , T_2 и широкая переходная область $\Delta T_{1,2}$ (табл. 3). При $T < T_1$ – наблюдается широкий сигнал ЭПР-спектра спин-зонда (65–70Э), характерный для стеклообразного состояния, при температуре T_1 появляется узкий сигнал (30–40Э), характерный для высокоэластического состояния, далее до температуры T_2 сосуществуют оба сигнала, и при T_2 исчезает широкий сигнал. Видно, что величины T_1 очень близки между собой и к значению $T_g = -77 \pm 7^\circ\text{C}$ для всех (со)полимеров. Ширина переходной области увеличивается с ростом содержания ААм в сополимерах, причем происходит "перекачка" интенсивности от широкого сигнала к узкому. По-видимому, высокоэластическое состояние в сополимерах НА–ААм

Таблица 3. Границы T_1 и T_2 проявления узкого и широкого сигналов и ширина $\Delta T_{1,2}$ переходной области (суперпозиция двух сигналов)²

Объект исследования	[ААм], мол. %	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$\Delta T_{1,2}, ^\circ\text{C}$
Мономер НА	–	-85 ± 1	-73 ± 2	12 ± 3
$M_n = 80 \times 10^4$				
Гомополимер НА	0	-91 ± 4	-47 ± 3	44 ± 7
Сополимер НА–ААм	13	-85 ± 3	-23 ± 4	62 ± 7
	29	-77 ± 3	31 ± 4	107 ± 7
	40	-75 ± 2	41 ± 4	116 ± 6
	48	-77 ± 3	56 ± 5	132 ± 8

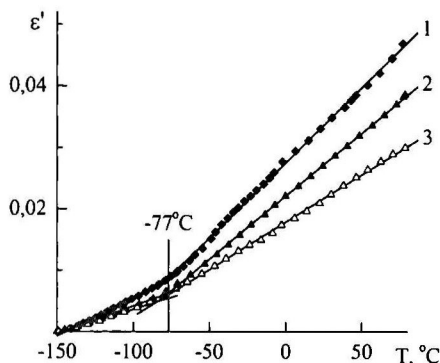


Рис. 5. Типичные температурные зависимости степени линейного расширения ϵ' для (со)полимеров НА различного состава: 1 – гомополимер НА; 2 – сополимер НА с 29 мол.% ААм; 3 – сополимер НА с 48 мол.% ААм. $M_n \approx 80 \times 10^4$.

в достаточно широкой переходной области $\Delta T_{1,2}$ представляет собой своеобразный гибрид высокоэластических и "стеклообразных" микрообластей. Однако, коэффициент линейного термического расширения (со)полимеров при $T > T_g$ (k_2) остается постоянным и в ~ 2 раза превышает коэффициент линейного термического расширения при $T < T_g$ (рис. 5, табл. 2). Т.е. наблюдаемые методом ПМЗ "стеклообразные" микрообласти в интервале T_1 – T_2 отличаются от стеклообразного состояния при $T < T_g$ коэффициентом линейного термического расширения, в противном случае

наблюдали бы плавное увеличение коэффициента k_2 во всей области $\Delta T_{1,2}$.

Особенности поведения сополимеров алкилакрилатов с ААм в поле действия механических сил

Поскольку при термическом воздействии на сополимеры в высокоэластическом состоянии в них был обнаружен структурный переход, возник вопрос, проявится ли обнаруженный переход, если движущей силой перехода будет не температура, а нагрузка. Изучено поведение сополимеров алкилакрилатов с ААм в режимах одноосного растяжения и сжатия при $T > T_g$. Варьируемыми параметрами были содержание ААм (густота сильной физической сетки), молекулярная

² Данные по ПМЗ получены к.х.н. М.П. Березиным [8].

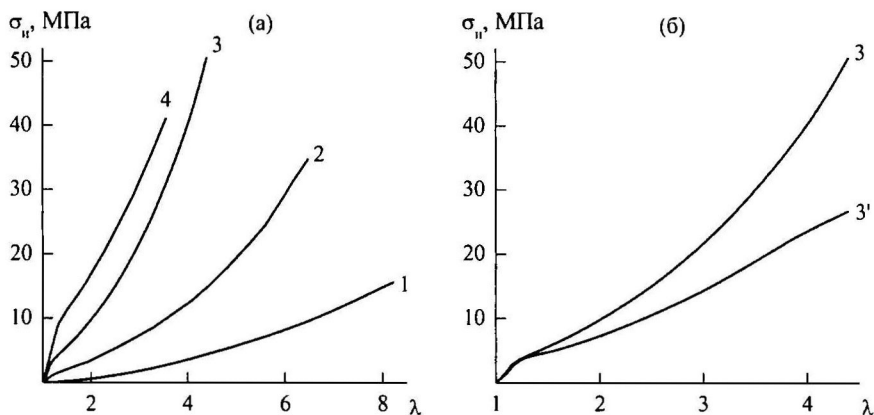


Рис. 6. Типичные деформационные кривые для сополимеров НА-ААм, полученные в режиме одноосного растяжения при варьировании содержания ААм (а) и M_n (б): а – [ААм] = 21 (1), 29 (2), 39 (3), 48 мол. % (4) при $M_n = 12 \times 10^4$; б – $M_n = 12 \times 10^4$ (3) и $M_n = 8 \times 10^4$ (3') при [ААм] = 39 мол. %. Скорость растяжения – 23 мм/мин и $T = 22^\circ\text{C}$.

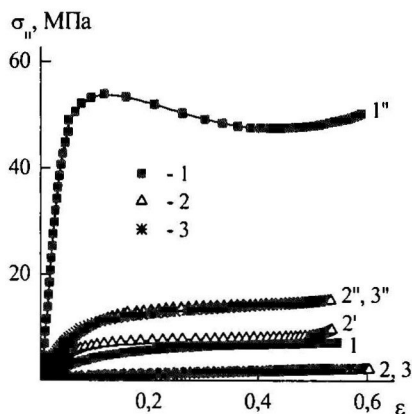


Рис. 7. Деформационные кривые, полученные в режиме одноосного сжатия при $T = 23 \pm 1^\circ\text{C}$ и $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, для сополимеров: 1 – БА-ААм, 2 – НА-ААм, 3 – ЭГА-ААм. 1, 2, 3 – [ААм] = 29 мол. %, 2' – [ААм] = 40 мол. %, 1'', 2'', 3'' – [ААм] = 48 мол. %.

масса, температура испытания и скорость деформирования. Исследованы релаксационные и реологические свойства сополимеров НА-ААм.

На рис. 6 представлены типичные деформационные кривые для сополимеров НА-ААм. Видно, что при [ААм] ≥ 29 мол.% на деформационных кривых наблюдается изгиб и падение модуля упругости в несколько раз, т.е. наблюдается структурный переход, связанный с разрушением узлов сильной физической сетки. Увеличение содержания ААм в сополимерах, уменьшение температуры и увеличение скорости деформирования одинаково влияет на форму деформационных кривых и модули упругости. При исследовании сополимеров алкил-акрилатов с большим содержанием

ААм в режиме одноосного сжатия при $T = 23^\circ\text{C}$ также был обнаружен структурный переход (рис. 7). В табл. 4 представлены значения модулей упругости до

(E_1) и после (E_2) структурного перехода. Следует отметить, что при сопоставлении свойств разных сополимеров возникает вопрос: сравнивать при одинаковом мольном содержании звеньев ААм или при одинаковой концентрации узлов физической сетки. Из табл. 4 видно, что для сополимеров НА и БА с 48 мол.% ААм звеньев модули E_1 , например, различается в 7.5 раз. Если сравнивать сополимеры при одинаковой потенциальной густоте сильной физической сетки (v_0), то модули E_1 и E_2 существенно сближаются. Это говорит о правильности использования сеточной концепции.

Таблица 4. Модули упругости E_1 и E_2 , "критическое" напряжение σ_k перехода для сополимеров алкилакрилатов с ААм.

Параметры	Сополимер НА-ААм			Сополимер ЭГА-ААм		Сополимер БА-ААм	
	[ААм], мол. %			[ААм], мол. %		[ААм], мол. %	
	28.9	39.6	48.1	29.0	47.5	30.0	48.2
E_1 , МПа	9.3±0.4	103±13	171±2	9.7±1.0	181±10	67±11	1306±164
E_2 , МПа	2.2±0.2	2.3±0.2	3.0±0.5	2.6±0.4	5.6±0.7	2.3±0.4	6.1±0.4
σ_k , МПа	0.89±0.06	7.2±0.3	13.4±0.3	1.1±0.3	12.2±0.3	5.9±0.3	45±1
v_0 , моль/см ³	0.89×10 ⁻³	1.3×10 ⁻³	1.7×10 ⁻³	0.96×10 ⁻³	1.8×10 ⁻³	1.3×10 ⁻³	2.4×10 ⁻³

Примечание: v_0 – объемная концентрация узлов физической сетки, образованная амид-амидными ММВ, рассчитывалась исходя из $v_0 = [\text{ААм}]/2$. Плотности сополимеров принимали равными 1 г/см³.

Согласно теории высокоэластичности макромолекулярных сеток модуль упругости однозначно определяется густотой сетки. Как видно из табл. 4 модули упругости до структурного перехода E_1 меняется достаточно сильно от 6.7 до 1306 МПа, модули упругости после структурного перехода лежат в узком диапазоне от ~2 до ~6 МПа для всех сополимеров, при этом чем больше содержание ААм, тем больше модуль упругости. Т.е. исходные физические сетки, различающиеся по густоте сетки более чем в 100 раз, в результате структурного перехода преобразуются в сетки с почти одинаковой густотой. При этом следует отметить, что деформация полностью обратима и в полимере нет химических сшивок. По-видимому, после структурного перехода (при $\varepsilon \geq 0.2-0.35$) происходит образование высококооперированных узлов с большими величинами энергий диссоциации.

Для сополимеров НА-ААм ([ААм] = 21, 29, 39 и 48 мол.%) сделана попытка детализировать механизм перестройки физической сетки при деформировании. Методики исследования – одноосное растяжение с постоянными

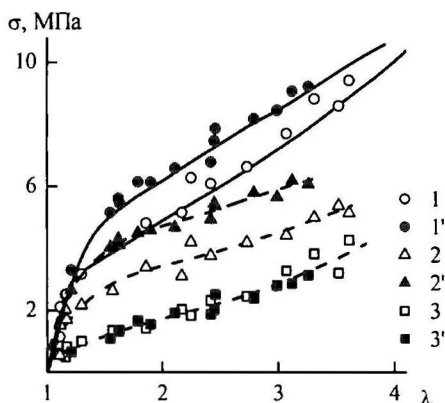


Рис. 8. Типичные зависимости полного напряжения σ (1, 1'), его вязкой, σ_v , (2, 2') и упругой, σ_y , (3, 3') составляющих от степени растяжения λ при двух скоростях растяжения 20 (1–3) и 340 мм/мин (1'–3') на примере сополимера НА–ААм с $[ААм] = 39$ мол. %, $M_n \approx 12 \times 10^4$. Сплошные кривые – режим непрерывного деформирования, точки – режим релаксации напряжений.

составляющих – упругую $\sigma_y(\lambda)$ и вязкую $\sigma_v(\lambda)$: $\sigma(\lambda) = \sigma_y(\lambda) + \sigma_v(\lambda)$ (рис. 8).

Высказано предположение, что в густых физических сетках упругие и вязкие элементы распределены по макромолекулярным цепям не статистически, а в зависимости от длины цепи. Чем короче цепь, тем большее число "вязких" элементов приходится на единицу ее длины, т.е. носителем вязких элементов является более низкомолекулярная часть цепей, а носителем упругих – более высокомолекулярная. Такое возможно, если узлы вдоль цепи расположены так близко друг к другу, что соседний узел препятствует диффузионному обходу рядом расположенной атомной группы после диссоциации узла и узел восстанавливается на том же месте. Физическая сетка рассматривается как совокупность двух реальных компонентов – физического геля и физического золя. При механическом воздействии происходит прогрессирующее отщепление от пространственно-сетчатого каркаса ("физический гель") целых полимерных цепей ("физический золь") сначала наиболее коротких, а потом все более и более длинных. Количественным воплощением модели в грубом приближении служит выражение $\sigma = (1 - \theta)\nu RT(\lambda - \lambda^{-2}) + \theta\eta\dot{\epsilon}/\lambda$, где ν – объемная концентрация узлов сетки, η – вязкость, σ – напряжение, рассчитываемое на исходное сечение образца, θ – объемная доля золя, $\dot{\epsilon}$ – скорость растяжения.

скоростями (20 и 340 мм/мин) и режим релаксации напряжений при варьировании степени деформирования λ от 1.1 до 7.5. Форма релаксационных кривых позволила выделить в исследуемых системах две качественно различных физических сетки: одна с набором времен релаксации узлов меньшими временами наблюдения t_n и вторая со временем релаксации узлов $\tau_y > t_n$. Качественное различие этих двух сеток заключается в том, что в течение времени наблюдения первая сетка успевает многократно разрушиться и восстановиться, оказывая сопротивление деформированию вязкостного типа, а вторая сетка практически не диссоциирует и ведет себя как чисто упругое тело. Полученные экспериментальные кривые $\sigma = f(\lambda)$ удалось корректно разложить на две составляющих

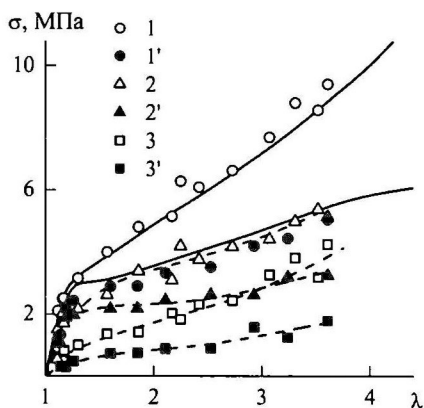


Рис. 9. Зависимости σ (1, 1'), σ_y (2, 2') и σ_z (3, 3') от λ при скорости растяжения 20 мм/мин для сополимеров НА-ААм с [ААм] = 39 мол. % и различными $M_n \approx 12 \times 10^4$ (1-3) и 8×10^4 (1'-3').

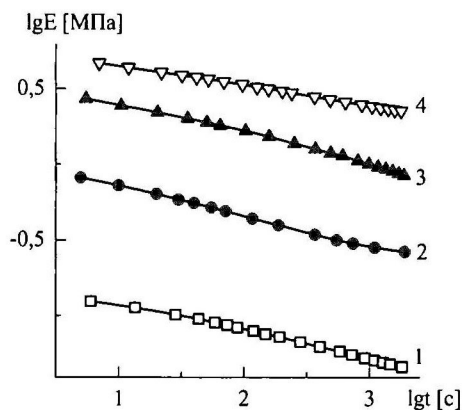


Рис. 10. Усредненные кривые релаксации напряжения в координатах логарифм модуля высокоэластичности – логарифм времени при $22 \pm 1^\circ\text{C}$ для сополимеров НА-ААм. с содержанием звеньев ААм 21 (1), 29(2), 39 (3) и 48 мол.%(4); $M_n = 12 \times 10^4$.

Предложенная модель физической сетки позволяет объяснить достаточно сильное падение σ , σ_y и σ_z для сополимера с [ААм] = 39 мол. % при уменьшении M_n с $\sim 12 \times 10^4$ до 8×10^4 (рис. 9). В статистической сетке влияние M_n на σ может проявиться как вклад дефектов типа свободных концов. Однако в данном случае этот вклад не превышает 3% (2 концевых цепи по ~ 2 звена, каждая – на 200–400-звенную макромолекулу). В рамках предложенной гель-золь модели с прочностью связей цепей в геле, убывающей с ростом их длины результат рис. 9 кажется закономерным.

Далее подробнее рассмотрены релаксационные свойства сополимеров НА-ААм в области высокоэластичности. На рис. 10 представлены усредненные по деформации ($1.2 \leq \lambda \leq 2$) кривые релаксации напряжения в области плато высокоэластичности для сополимеров с различным содержанием ААм звеньев. Видно, что величина релаксационного модуля тем больше чем выше [ААм] и падает во времени по закону $E \sim t^{-0.18 \pm 0.04}$.

Ярким проявлением наличия физической сетки в сополимерах НА-ААм являются особенности их реологического поведения³ (см. рис. 11-12). Кривые течения сополимеров имеют бингамовский характер, т.е. для них характерно наличие предельного напряжения те-

чения τ_0 . При этом величина τ_0 увеличивается с ростом содержания ААм в

³ Кривые течения получены к.х.н. А.И. Ефремовой и к.х.н. Л.И. Ивановой [5].

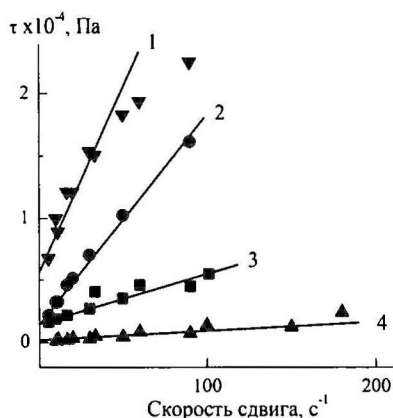


Рис. 11. Кривые течения сополимеров НА-ААм с [ААм] = 18 мол. %, $T = 60^{\circ}\text{C}$; $M_n \times 10^{-4} = 8.5$ (1), 4.7 (2), 3.1 (3) и 1.0 (4).

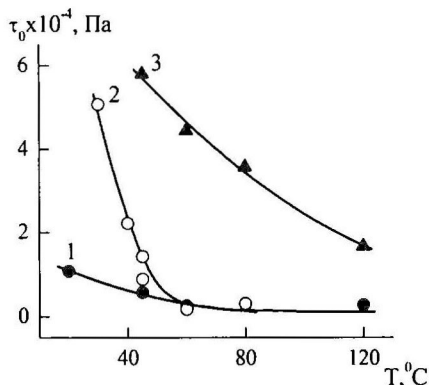


Рис. 12. Зависимости величины предельного напряжения от температуры для сополимеров НА-ААм. $M_n = 4.7 \times 10^4$, содержание ААм 0 (1), 18 (2) и 28 мол. % (3).

сополимерах, возрастанием M_n и уменьшением температуры. Очевидно, что такой характер реологического поведения этих полимеров можно объяснить возникновением физической сетки, концентрация эффективных узлов которой тем больше, чем выше концентрация ААм звеньев, больше M_n и ниже температура.

Механические свойства эластомеров с сильной физической сеткой в метастабильных состояниях, генерируемых в процессе формования

В процессе исследования деформационно-прочностных свойств сополимеров НА-ААм было обнаружено, что в них существуют достаточно устойчивые неравновесные состояния, сохраняющиеся неограниченно долго и оказывающие существенное влияние на свойства полимеров.

На рис. 13 приведены деформационные кривые для сополимеров НА-ААм ([ААм] = 26 мол.%) с двумя значениями $M_n \approx 16 \times 10^4$ (рис. 13а) и 80×10^4 (рис. 13б). Образцы каждого из сополимеров получены при трех температурах формования 50, 100 и 150°C . Процедура формования заключалась в расплющивании цилиндрических или сферических заготовок сополимера между двумя плоскопараллельными стальными плитами. Формование сополимера с $M_n \approx 80 \times 10^4$ при 50°C удалось осуществить только в присутствии летучего пластификатора (10 об.% гептано-спиртовой смеси), который удаляли до испытаний.

Видно, что образцы, сформованные из одного и того же исходного эластомера "запоминают" процедуру формования и ведут себя как совершенно разные материалы, т.е. находятся в разных метастабильных состояниях (рис. 13). Устойчивость полученных метастабильных состояний во времени при 20°C и даже при

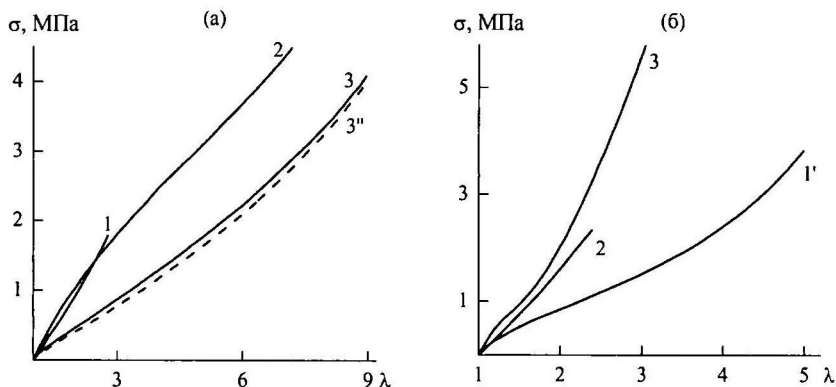


Рис. 13. Диаграмма деформирования при одноосном растяжении для сополимеров НА-ААм с $M_n \times 10^{-4} \approx 16$ (а) и 80 (б) и температурой формования 50 (1, 1'), 100 (2) и 150°C (3). 1' - формование в присутствии пластификатора; 3'' - образец получен формованием из раствора. Скорость деформирования 23 мм/мин, $T = 20^\circ\text{C}$.

50°C превышает год, а устойчивость по температуре достигает 150°C.

Такая высокая устойчивость отчетливо выраженных метастабильных состояний, нехарактерная для эластомеров, очевидно, связана с наличием в синтезированных сополимерах встроенных центров сильных ММВ. При этом дополнительным фиксирующим фактором, по-видимому, служит способность этих центров (амидных групп) к перегруппировке в процессе деформирования полимера и образованию кооперативных очагов ММВ с повышенной фиксирующей способностью, возникающих, например, по типу ориентационного самоупрочнения. Процесс формования можно рассматривать как деформирование, приводящее к распрямлению цепей и созданию очагов с повышенной плотностью межцепных амид-амидных контактов, которым соответствуют структурно-регулярные микрообласти, состоящие из взаимоориентированных участков полимерных цепей. Есть основания считать, что для сополимера с $M_n \approx 80 \times 10^4$ объемная доля структурно-регулярных микрообластей выше, чем для сополимера с $M_n \approx 16 \times 10^4$. Из сравнения модулей упругости и данных по сорбционному зондированию сделан вывод, что степень связности этих микрообластей увеличивается с ростом M_n .

В заключение II-ой части исследований необходимо отметить, что обнаруженные особенности α -перехода в сополимерах алкилакрилатов с ААм могут быть полезны при химическом конструировании высокомодульных эластомеров с хорошей морозостойкостью (низкой температурой стеклования). Возможность реализации метастабильных состояний в эластомерах может быть использована на практике для физической модификации соответствующих эластомеров.

ВЫВОДЫ

1. Исследована кинетика сополимеризации диметакрилата триэтиленгликоля со стиролом, метилметакрилатом, бутилметакрилатом, лаурилметакрилатом, бутилакрилатом и винилацетатом. Изучены термомеханические, физико-механические и диффузионно-сорбционные свойства образующихся сополимеров, а также термомеханические, физико-механические и релаксационные свойства сополимеров нонил-, бутил- и 2-этилгексил-акрилатов с акриламидом (потенциальные узлы сильной физической сетки).
2. Обнаружено, что для бинарных смесей диметакрилата триэтиленгликоля со стиролом, метилметакрилатом и бутилметакрилатом разбавление сеткообразующего мономера несеткообразующим приводит к изменению эффективной реакционной способности смеси в направлении, противоречащем изменению ее химической реакционной способности.
3. Установлено, что для сополимеров диметакрилата триэтиленгликоля с моновиниловыми мономерами наблюдается неаддитивное изменение свойств в зависимости от состава сополимеров, а для сополимеров со стиролом, метилметакрилатом и винилацетатом имеется область составов, когда температуры стеклования и модули упругости сополимеров в стеклообразном и вынужденно-эластическом состояниях больше соответствующих величин для обоих гомополимеров.
4. Высказано предположение, что по эффективности подавления первичной циклизации и уменьшению микрогетерогенности сополимеров на основе диметакрилата триэтиленгликоля моновиниловые сомомеры можно расположить в следующий ряд: стирол > бутилметакрилат > метилметакрилат > бутилакрилат. При сополимеризации с лаурилметакрилатом происходит микрофазное расслоение, а необычная структура сополимеров диметакрилата триэтиленгликоля с винилацетатом, с одной стороны, является источником дополнительной микроструктурной неоднородности, а с другой – приводит к "залечиванию" структурных дефектов.
5. Установлено, что для сополимеров нонилакрилата с акриламидом с ростом содержания акриламидных звеньев от 0 до 48 мол.% температура стеклования остается постоянной в пределах $-77 \pm 7^\circ\text{C}$, при этом происходит ~100-кратное увеличение модуля упругости с ростом содержания акриламидных звеньев от 0 до 48 мол.%. При уменьшении длины алкильного заместителя (сополимеры бутилакрилата) или его разветвлении (сополимеры 2-этилгексилакрилата) появляется слабая зависимость температуры стеклования от содержания звеньев акриламида.
6. Для (со)полимеров высших алкилакрилатов с сильной физической сеткой предложен альтернативный механизм α -перехода, включающий в качестве главного процесса размораживание подвижности не сегментов главных полимерных цепей, а объемных боковых заместителей алкилакрилатов без существенного изменения сильной физической сетки на протяжении несколь-

ких десятков (иногда больше 100°) градусов.

7. Установлено, что релаксационные свойства сополимеров нонилакрилата с акриламидом в области высокоэластичности характеризуются следующими особенностями: наличием характерного излома на деформационных кривых, зависимостью величины релаксационного модуля от содержания акриламида и наличием предельного напряжения при течении, что связано с образованием физической сетки, концентрация эффективных узлов которой тем больше, чем выше содержание акриламида, ниже температура и больше молекулярная масса.
8. Для густых физических сеток предложена модель физической сетки как совокупности двух реальных компонентов – физического геля и физического золя, реагирующей на механическое воздействие последовательным размораживанием трансляционной подвижности целых полимерных цепей (сначала наиболее коротких, а потом все более длинных).
9. Обнаружено, что в сополимерах нонилакрилата с 26 мол.% акриламида в высокоэластическом состоянии в зависимости от температуры формования и молекулярной массы возникают различные метастабильные состояния, сохраняющиеся практически неограниченно долго и оказывающие существенное влияние на деформационно-прочностные свойства сополимеров.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Королев Г.В., Бубнова М.Л., Махонина Л.И., Бакова Г.М. Химическое конструирование густосетчатых макромолекулярных структур радикальной сополимеризацией диметакрилата триэтиленгликоля с мононенасыщенными мономерами // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 7. С. 1086-1096.
2. Королев Г.В., Бубнова М.Л., Махонина Л.И., Бакова Г.М. Термомеханические свойства густосетчатых макромолекулярных структур на основе сополимеров диметакрилата триэтиленгликоля // Деформация и разрушение материалов. 2005. № 11. С. 2-8. 2005.
3. Королев Г.В., Бубнова М.Л., Махонина Л.И., Бакова Г.М. Физикомеханические свойства густосетчатых макромолекулярных структур на основе сополимеров диметакрилата триэтиленгликоля // Деформация и разрушение материалов. 2005. № 12. С.21-30.
4. Королев Г.В., Бубнова М.Л., Махонина Л.И., Бакова Г.М., Физикомеханические и термомеханические свойства густосетчатых полимеров на основе сополимеров диметакрилата триэтиленгликоля // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 4. С. 632-645.
5. Бубнова М.Л., Ефремова А.И., Иванова Л.Л., Махонина Л.И., Королев Г.В., Иржак В.И. / Релаксационные свойства физических сеток, образованных водородными связями // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 6. С. 967-972.

6. Korolev G.V., Bubnova M.L.. Three-dimensional radical polymerization (TDRP) // *e-Polymers*. 2002. no. 30. P. 1-28.
7. Королев Г.В., Бубнова М.Л., Махонина Л.И. Механические свойства эластомеров с сильной физической сеткой в метастабильных состояниях, генерируемых в процессе формования // *Высокомолек. соед. А*. 1996. Т. 38, № 12. С. 1999-2003.
8. Королев Г.В., Бубнова М.Л., Махонина Л.И., Березин М.П. Особенности стеклования сополимеров нонилакрилата с акриламидом: необычный механизм α -перехода // *Высокомолек. соед. А*. 1999. Т. 41. № 8. С. 1257-1265.
9. Королев Г.В., Бубнова М.Л. Трансформация системы межмолекулярных взаимодействий - физических сеток - в процессе деформирования эластомеров (на примере сополимеров нонилакрилата) // *Высокомолек. соед. А*. 1994. Т. 36. № 12. С. 2000-2005.
10. Королев Г.В., Махонина Л.И., Бубнова М.Л. Молекулярно-динамические особенности формирования полимерных сеток в процессах радикальной сополимеризации // В сб. статей «Структура и динамика молекулярных систем», Йошкар-Ола, Вып. X, 2003, С. 130-133.
11. Королев Г.В., Бубнова М.Л., Махонина Л.И., Бакова Г.М. Физико-механические и термомеханические свойства густосетчатых макромолекулярных структур на основе сополимеров диметакрилата триэтиленгликоля // В сб. статей «Структура и динамика молекулярных систем», Йошкар-Ола, Вып. X, 2003, С. 134-137.
12. Бубнова М.Л., Махонина Л.И., Королев Г.В., Особенности α -перехода в сополимерах с физической и химической сеткой на основе алкилакрилатов с объемистыми боковыми заместителями. // Тезисы лекций и стендовых докладов III Международной школы по химии и физикохимии олигомеров. Петрозаводск, 17-23 июня 2007 г., Черноголовка: РИО ИПХФ РАН. 2007. С. 64.
13. Королев Г.В., Махонина Л.И., Бубнова М.Л. Молекулярно-динамические особенности формирования полимерных сеток в процессах радикальной сополимеризации. // Тез. докл. X Всерос. конф. «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик-2003). Йошкар-Ола. 2003. С. 154.
14. Королев Г.В., Бубнова М.Л., Махонина Л.И., Бакова Г.М. Физико-механические и термомеханические свойства густосетчатых макромолекулярных структур на основе сополимеров диметакрилата триэтиленгликоля // Тез. докл. X Всерос. конф. «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик-2003). Йошкар-Ола. 2003. С. 155
15. Г.В. Королев, М.Л. Бубнова, Л.И. Махонина, Г.М. Бакова Нетривиальные эффекты в трехмерной радикальной сополимеризации. // Тез. докл. Третьей Всероссийской Каргинской Конференции «ПОЛИМЕРЫ-2004». Москва: МГУ. 2004. Т. 1. С. 46.

Заказ № 236/10/08 Подписано в печать 27.10.2008 Тираж 120 экз. Усл. п.л. 1,5



ООО "Цифровичок", тел. (495) 797-75-76; (495) 778-22-20
www.cfr.ru ; e-mail: info@cfr.ru

